

JP 50-131092

2. Claims:

- (1) An electrochemical semiconductor electrode characterized in that an oxide coat of a titanium alloy containing at least one kind of tantalum and niobium of 0.1 to 10 weight %, oxidized in an atmosphere containing oxygen, is used as an electrolysis reaction surface.
- (2) A method of producing an electrochemical semiconductor electrode, as claimed in claim 1, characterized in that an oxide coat of a titanium alloy containing at least one kind of tantalum and niobium of 0.1 to 10 weight %, oxidized in an atmosphere containing oxygen, is used as an electrolysis reaction surface.

At the lower right column at page 1, lines 3-5

As the semiconductor electrode, conventionally, silicon, germanium, and other single crystal of metal oxidation were known.



(4) 後記号なし
(特許法第38条)
(ただし審の規定)
(による特許出願)

許 願

昭和49年4月7日

特許庁長官殿

- 1 発明の名称 電気化学用半導体電極及びその製造法
- 2 特許請求の範囲に記載された発明の数 2
- 3 発明者
住所 東京都品川区二葉2-9-15
古河電気工業株式会社中央研究所内
氏名 大沢和哉
- 4 特許出願人
住所 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
名称 (529) 古河電気工業株式会社
代表者 取締役社長 鈴木二郎
代理人 (〒100)
住所 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
古河電気工業株式会社内
氏名 (5393) 弁護士 植木 義一
(電話 213-0811)
- 6 添付書類の目録
(1) 明細書 1通
(2) 委任状 1通
(3) 願書副本 1通



49-038216

明 細 書

- 1 発明の名称 電気化学用半導体電極及びその製造法
- 2 特許請求の範囲
(1) タンタルおよびニオブの少なくとも1種を0.1~10重量%含有するチタン合金の炭化物被膜を電解反応面とすることを特徴とする電気化学用半導体電極。
(2) タンタルおよびニオブの少なくとも1種を0.1~10重量%含有するチタン合金を酸素含有雰囲気中で酸化することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電気化学用半導体電極の製造法。
- 3 発明の詳細な説明
本発明は電気化学的に不活性体の受容反応をその表面で行うための半導体電極の製造法に係る。
半導体電極表面での電気化学的電極反応は、従来の金属電極表面で行われる反応とは異なる現象が観察されるので注目されている。即ち、半導体には伝導帯と価電子帯の間に禁帯エネルギー帯が

① 日本国特許庁
公開特許公報

①特開昭 50-131092
③公開日 昭50.(1975) 1016
②特願昭 49-38216
②出願日 昭49.(1974) 4. 4
審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号

6377 57
7268 4A

⑤ 日本分類

62 A1
13 D13

⑤ Int. Cl²

H01B 11/08
C25B 11/04

存在するので光の照射や熱により電気化学反応が変化を受け易いので種々の反応制御を行い得る。

従来半導体電極としてはシリコン、ゲルマニウム、及びその他の金属炭化物の単結晶などが知られているが、これらの単結晶半導体では広い面積の電極を製造することが困難であり、強度の点でも問題であった。

本発明はタンタル又はニオブを含むチタン合金の表面を酸化することによりチタン合金の表面に容易にその合金の炭化物被膜(半導体層)を形成することができることを知見したことに基くものであり、製造の容易な高強度の半導体電極及びその製造法を提供するものである。

チタンは純粋な状態ではその表面で電気化学的な酸化反応が起り難く、このことは不動態化現象として知られている。従つて純チタンを酸化還元反応の電極として使用することは不適当である。また純チタンの表面を酸化した場合にもその表面で実用的な値での酸化反応を行うことはできなかつた。

BEST AVAILABLE COPY

しかるに、チタンにタンタル、ニオブなどの元素を添加したチタン合金の表面を酸化したものの上では還元反応のみならず酸化反応も可能であることを見出した。

即ち本発明はタンタルおよびニオブの少なくとも1種を0.1~1.0重量%含有するチタン合金の酸化物被膜を電解反応面とすることを特徴とする電気化学用半導体電極を提供するものである。

チタン合金中のタンタル又はニオブの含有量は0.1ないし1.0重量%が望ましいが、0.5ないし5重量%が特に適する。タンタル又はニオブの含有量の少ない場合には半導体層の電気伝導度が小さく、大きな反応電流を得ることができず、他方タンタル又はニオブの含有量の多い場合にはチタン合金の加工性が甚く不利である。タンタル又はニオブを各々単独で含有するチタン合金でも、タンタルとニオブの双方を含有するチタン合金でも共に使用できる。

半導体の特性及び耐食性を劣化させない範囲内でタンタル及びニオブ以外の元素をチタン合金に

0.2重量%のニオブを含有するチタン合金を900℃で熱間圧延してチタン-ニオブ合金板を作つた。この表面には熱間圧延の際に空気中の酸素で酸化して生成したスケールが形成していた。

この酸化被膜についたチタン-ニオブ合金板を0.1規定の硫酸中で、飽和甘こう電極に対し、+2.0ボルトに分極した場合0.5 mA/cm²の電流が観測されたが、この電極面に500Wのタングステン燈を照射した場合には約1.0%の電流値の増加が観測され、このチタン合金の表面には半導体被膜が形成されていることを確認した。

実施例 2

0.2重量%のタンタルを含むチタン合金板を700℃で1時間空気中で加熱し、表面に酸化被膜を形成した。

この試料について実施例1と同様の光照射の実験を行つたところ、電流値の増加が観測され半導体被膜が形成されていることを確認した。

このチタン-タンタル合金系半導体電極を硫酸とし1.0%硫酸中で1.0Vの電圧を印加した場合、

特開 昭50-131092(2)
添加することもある。

本発明の電気化学用半導体電極はタンタル又はニオブを含むチタン合金の表面を空気、酸素等の酸素を含む酸化性雰囲気中で加熱することにより得ることができる。

即ち、本発明はタンタルおよびニオブの少なくとも1種を0.1~1.0重量%含有するチタン合金を酸素含有雰囲気中で加熱して酸化することを特徴とする電気化学用半導体電極の製造法を提供するものである。

加熱温度が低い場合には酸化に長時間要するので300℃以上更に望ましくは500℃以上であることが必要である。加熱の上限はチタン合金の融点以下であるが実用上は1000℃以下でも十分な速度で表面酸化ができる。

酸化の工程を別に設けなくともチタン合金の熱間圧延の際には表面酸化を受けるので、この工程を酸化の工程に代用することもできる。

次に本発明の実施例を示す。

実施例 1

50 mA/cm²の電流が得られ、電極として動作した。

なお比較のために、純チタン板を同様の条件で酸化したものを陽極とした場合には1.0ボルトの電圧を印加してもほとんど電流は流れなかつた。

特許出願人 代理人 植木

(ほか1名)

7. 前記以外の代理人

(〒100)
住所 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
古河電気工業株式会社内
氏名 (7832) 弁護士 若林 広志
(電話 213-0811)

BEST AVAILABLE COPY